

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

DERWENT-ACC-NO: 1988-183686  
DERWENT-WEEK: 198827  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Analyser for halogen cpds. with decomposition reactor and analyser -  
for individual components, allowing quantitative determin.

INVENTOR: DOBOSNE, M G

PATENT-ASSIGNEE: DOBOSNE M G[DOBOI]

PRIORITY-DATA: 1986DE-3624509 (July 19, 1986)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
DE 3624509 A	June 30, 1988	N/A	006	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
DE 3624509A	N/A	1986DE-3624509	July 19, 1986

INT-CL (IPC): G01N021/84; G01N031/10 ; G01N033/00

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 3624509A

BASIC-ABSTRACT: Appts. for detecting halogen cpds (I) consists of a  
decomposition reactor unit, which decomposes (I) into their components, esp.  
halogens, and an analysis unit for detecting the components.

Pref. the sensor unit can contain one or more reactors for converting one or  
more components. The reactor(s) has constant function or occasional, e.g.  
periodic, function effected by additional activation, e.g. heating, supplying  
material, supplying energy, and combination of gas supply (with and/or before  
the component(s)). The reactors can be exchange easily and/or regenerated.  
The sensor contains devices for contacting the components with the reactor and  
this contact can be periodic or aperiodic. Conversion can be carried out with  
chemical reagents and/or catalysts, opt on a support, and/or thin and/or thick  
film activation units. The activation unit may be a heating element (Peltier  
element, transistor, resistor, inductive load or heat exchanger); and spark  
and/or arc of any type and system, e.g. d.c. or a.c. current under normal  
pressure or in vacuo.

USE/ADVANTAGE - The appts. is suitable for quantitative determin of individual  
(I).

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/3

TITLE-TERMS:

ANALYSE HALOGEN COMPOUND DECOMPOSE REACTOR ANALYSE INDIVIDUAL COMPONENT  
ALLOW  
QUANTITATIVE DETERMINE

DERWENT-CLASS: E36 J04 S03

CPI-CODES: E10-J02D1; E11-Q03C; E11-Q03F; E11-Q03J; E31-B03; E31-D02; E31-D03;  
E31-F04; E31-F05; E31-N05B; E31-N05C; E32-A02; E32-B; J04-C04;

EPI-CODES: S03-E02; S03-E09B; S03-E14;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

C009 C017 C035 C053 C100 C108 C408 C550 C810 C812

M411 M424 M740 M750 M903 M904 M910 N102

Specific Compounds

01687A 01735A 01777A 01779A 01781A 01887A

Registry Numbers

3102R 1678D

Chemical Indexing M3 \*02\*

Fragmentation Code

C009 C017 C100 C101 C730 C800 C801 C804 C805 C806

C807 M411 M424 M740 M750 M903 M904 M910 N102

Specific Compounds

01704A 01712A

Registry Numbers

3102R 1678D

Chemical Indexing M3 \*03\*

Fragmentation Code

C107 C108 C307 C520 C730 C800 C801 C802 C803 C804

C807 M411 M424 M740 M750 M903 M904 M910 N102

Specific Compounds

01784A 01901A 01902A

Registry Numbers

3102R 1678D

Chemical Indexing M3 \*04\*

Fragmentation Code

C106 C108 C530 C550 C730 C800 C801 C802 C803 C805

C807 M411 M424 M740 M750 M903 M904 M910 N102

Specific Compounds

01066A 01423A

Registry Numbers

3102R 1678D

Chemical Indexing M3 \*05\*

Fragmentation Code

M210 M211 M320 M416 M424 M610 M620 M740 M750 M903

M904 M910 N102

Specific Compounds

00323A

Registry Numbers

3102R 1678D

Chemical Indexing M3 \*06\*

Fragmentation Code

C500 C730 C800 C801 C802 C804 C806 C807 M411 M424

M740 M750 M903 M904 M910 N102

Specific Compounds

01713A

Registry Numbers

3102R 1678D

Chemical Indexing M3 \*07\*

Fragmentation Code

C101 C106 C107 C520 C730 C800 C801 C802 C806 C807

M411 M424 M740 M750 M903 M904 M910 N102

Specific Compounds

00331A

Registry Numbers

3102R 1678D

Chemical Indexing M3 \*08\*

Fragmentation Code

C101 C116 C540 C730 C800 C801 C802 C804 C805 C806

M411 M424 M740 M750 M903 M904 M910 N102

Specific Compounds

01785A

Registry Numbers

3102R 1678D

Chemical Indexing M3 \*09\*

Fragmentation Code

C108 C216 C540 C730 C800 C801 C802 C803 C804 C805

M411 M424 M740 M750 M903 M904 M910 N102

Specific Compounds

01674A

Registry Numbers

3102R 1678D

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0323U; 0331U ; 1066U ; 1423U ; 1674U ; 1687U  
; 1704U ; 1712U ; 1713U ; 1735U ; 1777U ; 1779U ; 1781U ; 1784U ; 1785U ; 1887U  
; 1901U ; 1902U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1988-081959

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1988-140319



## Patentansprüche

1. Eine Anordnung zur Erfassung von halogenhaltigen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Anordnung eine Abspalt-Reaktoreinheit beinhaltet, die die Verbindungen in ihre Komponenten, speziell Halogene, aufspaltet und eine Analyseeinheit, die die Komponenten nachweist. 5
2. Nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sensoreinheit einen oder mehrere Reaktoren enthalten kann, der eine oder mehrere Komponenten umwandelt. 10
3. Nach Anspruch 1, 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktor oder die Reaktoren ständig funktionieren oder durch zusätzliche Aktivierung, etwa durch Temperaturerhöhung, Materialzufuhr, Energiezufuhr, durch beliebige Kombination von Gasstromführung (Auf- und/oder Vorbeiführung der Komponente/n) ihre Funktionen einmal oder mehrmals (z. B. periodisch) aufnehmen. 15
4. Nach Anspruch 1—3, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktoren leicht austauschbar und/oder regenerierbar sind. 20
5. Nach Anspruch 1—4, dadurch gekennzeichnet, daß der Sensor Vorrichtungen für die Kontaktierung der Komponenten mit dem Reaktor enthält; die Kontaktierung kann periodisch oder aperiodisch sein. 25
6. Nach Anspruch 1—5, dadurch gekennzeichnet, daß der Umsatz mit chemischen Reagenzien und/oder mit Katalysatoren erfolgt. 30
7. Nach Anspruch 1—6, dadurch gekennzeichnet, daß die Reagenzien oder Katalysatoren auf ein Trägermaterial beliebiger Art aufgebracht werden.
8. Nach Anspruch 1—7, dadurch gekennzeichnet, daß die Reagenzien und/oder die Katalysatoren und/oder die Trägermaterialien und/oder die Aktivierungseinheit als Dünn- und/oder Dickfilm vorhanden sind. 35
9. Nach Anspruch 1—8, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivierungseinheit als Heizelement (Peltierelement, Transistor, Widerstand, Induktive Last, Wärmetauscher) vorliegt. 40
10. Nach Anspruch 1—9, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktor eine Vorrichtung zur Erzeugung eines oder mehrerer Funken und/oder Lichtbogen mit beliebiger Betriebsart und Betriebssystem, wie etwa Gleich- oder Wechselstrom unter Normaldruck oder im Vakuum u. s. w. ist. 45
11. Nach Anspruch 1—10, dadurch gekennzeichnet, daß durch Kombination von Funken bzw. Lichtbogen und katalytischen oder anderen Substanzen eine zusätzliche Wirkung entsteht.
12. Nach Anspruch 1—11, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktor ein heizbarer Widerstand ist. 50
13. Nach Anspruch 1—12, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktor ein heizbarer Widerstand mit katalytischem und/oder Aufspaltungs-Effekt ist.
14. Nach Anspruch 1—13, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktor eine heizbare Dünnschichteinheit 60 und/oder mit katalytischer Wirkung und/oder Beschichtung ist.
15. Nach Anspruch 1—14, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktor aus einer oder mehreren Folien mit oder ohne gasdurchlässige Eigenschaften, mit oder ohne Beschichtung mit katalytischen Substanzen und/oder aus einer oder mehreren Heizung/en besteht. 65

16. Nach Anspruch 1—15, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktor eine Vorrichtung zur Induzierung von Photoreaktionen enthält.
17. Nach Anspruch 1—16, dadurch gekennzeichnet, daß im Reaktor die Reaktionen mit Hilfe einer Licht- und/oder Photonenquelle wie etwa einem Laser und/oder einer UV-Lampe und/oder Halogen-Lampe und/oder Quecksilberlampe und/oder speziellen Lampen mit engen Strahlungsbereichen induziert werden.
18. Nach Anspruch 1—17, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktor eine Vorrichtung zur Durchführung von Strahlungsreaktionen enthält.
19. Nach Anspruch 1—18, dadurch gekennzeichnet, daß in dem/den Reaktor(en) die Reaktionen mit Hilfe von Strahlungsquellen radioaktiver Art und/oder Elektronen- und/oder Ionen- und/oder Röntgen-Strahlung und/oder Mikrowellen induziert werden.
20. Nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Analysen-Einheit aus einer oder mehreren Analysezellen besteht.
21. Nach Anspruch 1, 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Zellen auf physikalischer, chemischer, elektrochemischer oder Halbleiter-Basis funktionieren.
22. Nach Anspruch 1, 20, 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Zellen beliebige Kombinationen der unten aufgeführten Meßzellen sein können: CL<sub>2</sub>, HCl, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, HCN, F<sub>2</sub>, HF, J<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>.
23. Nach Anspruch 1, 20—22, dadurch gekennzeichnet, daß die Analysen-Einheit nicht als Kombination einzelner Zellen, sondern als Multifunktions-Einheit vorliegt.
24. Nach Anspruch 1, 20—23, dadurch gekennzeichnet, daß diese Multifunktions-Einheit als eine verstellbare Meßeinheit vorliegt, die durch Variation der Betriebsparameter nacheinander verschiedene Komponenten messen kann, wie etwa eine sich verändernde elektrochemische Zelle und/oder ein sich verstellendes optisches Analysegerät und/oder ein sich durch Toder Absorptions-Sensor.
25. Nach Anspruch 1, 20—24, dadurch gekennzeichnet, daß die Analyseneinheit als ein Multikanalsystem, wie etwa eine elektrochemische Zelle mit mehreren Arbeitselektroden, Referenzelektroden und Arbeitspotentialen, und/oder als ein optisches Multikanal-Analysensystem oder in Form von Halbleitersensoren mit verschiedenen Betriebsparametern (Temperatur, Spannung) vorliegt.
26. Nach Anspruch 1—25, dadurch gekennzeichnet, daß die in den Ansprüchen 1 bis 25 erwähnten Betriebszustände und Einheiten miteinander beliebig kombiniert werden können.
27. Nach Anspruch 1—26, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktion der einzelnen Komponenten mikroprozessorgesteuert ist.
28. Verfahren zur Herstellung von Anordnungen nach Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die gesamte Einheit in einem Kunststoffgehäuse integriert ist.
29. Verfahren zur Herstellung von Anordnungen nach Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die gesamte Anordnung und/oder beliebige Teile davon in Dick- und/oder Dünnschichttechnik und/oder in monolytischer Integrationstechnik gefertigt wird.
30. Verfahren zur Herstellung von Anordnungen

nach Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die gesamte Anordnung und/oder beliebige Teile davon auf Halbleiterbasis integriert ist.

31. Verfahren zur Herstellung von Anordnungen nach Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Steuerelektronik und/oder die Meßelektronik und/oder die gesamte Elektronik mitintegriert wird.

#### Beschreibung

Die beschriebene Erfindung stellt eine analytische Sensorvorrichtung dar.

Zur selektiven Erfassung von halogenhaltigen Verbindungen, besonders von halogenierten Kohlenwasserstoffen, Frigenen, sind mehrere analytische Verfahren bekannt. Es ist jedoch kein Sensor zur selektiven Erfassung dieser Stoffe bekannt.

Die Erfassung dieser Stoffe wird mit Halbleiteroxid-TGS-Sensoren verwirklicht. Diese halbleitenden Zinnoxid-Sensoren sind für alle oxidierbaren und reduzierbaren Gase empfindlich. Eine Selektivität für halogenhaltige Verbindungen ist nicht vorhanden. Andererseits zerstören gerade diese halogenhaltigen Verbindungen den Sensor. So werden die Sensoren nach relativ kurzer Zeit unempfindlich.

Der vorliegende Sensor arbeitet nach folgendem Meßprinzip: Die Grundlage der Meßanordnung und des Meßverfahrens ist, daß die nachzuweisende Verbindung in kleinere Komponenten aufgespalten wird; diese Komponenten werden dann nachgewiesen.

Die Reaktor- oder Reaktoreinheit dient einer gezielten Umwandlung von Komponenten, die in der vorliegenden Form überhaupt nicht oder nicht selektiv nachweisbar sind, aus denen aber durch die Umwandlung eine oder mehrere selektiv nachweisbare Komponenten entstehen. Die Funktion dieser Reaktoren kann periodisch oder kontinuierlich sein. Der periodische Betrieb hat jedoch Vorteile. Bei dieser Betriebsart wird die Messung zuerst ohne Umwandlung durchgeführt. Hier wird ein Nullwert ermittelt. Dann wird die Umwandlung aktiviert und eine neue Messung durchgeführt. Der Unterschied der Signale der beiden Messungen ist ein Maß für die Konzentration der zu messenden Komponente. Beide Messungen können kurz nacheinander gemacht werden. Dadurch spielt eine eventuelle Nullpunktdrift bei den Analyse-Sensoren keine Rolle mehr. So können bisher nicht anwendbare Sensoren und Meßsysteme eingesetzt werden und so die Zahl der nachweisbaren Komponenten erhöhen.

Die periodische Umwandlung kann auf mehrere Arten verwirklicht werden. Es kann der Reaktor aktiviert und deaktiviert werden, etwa durch Variation der Temperatur. Die Periodizität kann aber auch dadurch erreicht werden, daß die Materialzufuhr periodisch gesteuert wird, indem die zu messende Komponente einmal durch den aktivierten Reaktor geleitet und anschließend an dem Reaktor vorbeigeleitet wird. Eine weitere Meßmöglichkeit ist, daß ein Material, welches mit der entsprechenden Komponente reagiert, periodisch zugeführt wird und somit ein Vergleich der sich unterscheidenden Meßergebnisse möglich ist.

Der Reaktor kann die Umwandlung durch physikalische Effekte verwirklichen. Die Energiezufuhr kann durch Temperaturerhöhung, Zufuhr von elektrischer oder elektromagnetischer Energie wie Licht, Mikrowellen, Funken oder Lichtbogen, Strahlungen aller Art, mechanische Energie wie z. B. Ultraschall, verwirklicht werden. Durch diese Energie kann eine Aufspaltung,

eine Umstrukturierung, eine Polymerisation oder eine Synthese stattfinden. In dem Reaktor können sich chemische Reaktionen verschiedenster Art abspielen. Reaktionen mit festen, flüssigen, gelartigen, aerosolartigen oder gasförmigen Stoffen können ohne zusätzliche Energie, oder aber unter Zuführung äußerer Energie wie z. B. der oben erwähnten Art ablaufen.

Die Analyseneinheit ist eine chemische Meßeinheit, die in der Lage ist, mehrere Gase auf quantitative Weise spezifisch zu determinieren. Dabei stören sich die Signale der einzelnen Gaskomponenten gegenseitig nicht. Der Sensor ist als chemisches Fühlerelement anzusehen, dessen Zellen nach Möglichkeit einen einheitlichen Aufbau aufweisen sollten. Es ist jedoch auch möglich, Zellen mit verschiedenen Funktionsmodi zu kombinieren.

Bei diesen Zellen handelt es sich nicht um herkömmliche Gassensoren, die zu einem Meßgerät zusammengebaut werden; sie sind vielmehr als integrierte Elemente eines einheitlich aufgebauten elektronischen Bauteils anzusehen.

Diese Zellen können z. B. Arbeitselektroden sein, die für entsprechende Arbeitspotentiale mit entsprechenden Elektrolyten beschickt werden. Derartige Arbeitselektroden sind aufgrund ihres so kontrollierbaren Potentials in der Lage, mehrere Teilchensorten zu determinieren und aufgrund des so induzierten Signals einer quantitativen Erfassung zugänglich zu machen. Durch kontinuierliche Variation der Betriebsspannung und also des Elektrodenpotentials ist eine zeitlich verschobene Determinierung und Registrierung der Signale möglich.

Es ist also ein gangbarer Weg gegeben, den Meßfühler durch Modifizierung der Arbeitsparameter für die synchrone Messung der Komponenten eines gegebenen Gasgemisches zu kalibrieren. Voraussetzung dafür ist eine Steuerelektronik, die aber technologisch kein Problem darstellt.

Außer auf elektrochemischer Basis können derartige Meßzellen auf Halbleiterbasis arbeiten oder aber auf den Prinzipien der Katalyse, der Adsorption oder der Optik beruhen.

Bestandteil der Analyseneinheit ist außer dem Sensor selbst eine Vorrichtung, die die Umwandlung von nicht meßbaren Gasen in eine für den Sensor erfassbare Form katalysiert. Diese Umformungs-Einheit kann sowohl für Flüssigkeiten als auch für Gase eingesetzt werden.

#### Sensor für Tetrachlorethylen

Die Analyseneinheit besteht aus einem Multikanal-Fühlersystem, mit dem Chlor, Kohlenoxide und Methan gemessen werden können.

Integriert in den Sensor ist ein Gasumformer. Im Falle des Tetrachlorethylen erfolgt die Umwandlung, die periodischer Natur ist, dadurch, daß zunächst elementares Chlor durch die Einwirkung eines Lichtbogens abstrahiert wird. Das resultierende Kohlenstoffgerüst wird durch Aufoxidation in Kohlenmonoxid und Kohlendioxid umgewandelt. Diese Aufgabe wird durch einen auf ein entsprechendes Trägermaterial aufgetragenen Dünnschichtwiderstand erfüllt, der zusätzlich mit einem Katalysator beschichtet ist.

Sowohl Chlor als auch die Kohlenoxide stellen Gase dar, die für diesen speziellen Sensor erfassbar sind. Voraussetzung für eine genaue Messung ist, daß die Empfindlichkeit des Sensors ständig kontrolliert wird, da sie mit der Zeit nachläßt. Diese Kontrollfunktion versieht eine entsprechend aufgebaute Mikroprozessor-gesteuerte Kalibrierungsvorrichtung.

Ohne den vorgeschalteten Umwandlungsschritt bestimmt der Sensor den Gehalt dieser Komponenten im Meßmedium direkt. Die Differenz der Signale mit bzw. ohne vorgeschaltete Umwandlung ist der Konzentration der zu messenden Kohlenwasserstoffe proportional. Auf diese Weise sind sowohl Meßwerte für halogenierte Kohlenwasserstoffe als auch für Halogene und Kohlenoxide zugänglich.

Die eigentliche Messung wird in allen Fällen mit Hilfe der entsprechenden chemischen Meßzellen vorgenommen. Diese bilden als Kombination den eigentlichen Sensor. Im Falle des Tetrachlorethylen ist dies eine Kombination aus den Meßzellen für Chlor, Methan und die Kohlenoxide.

Durch die quantitative Analyse des durch die Aufspaltung entstandenen Gasgemisches ist es möglich, Rückschlüsse auf die Art des Meßgases zu ziehen, da die quantitative Zusammensetzung eines solchen Gemisches charakteristisch für eine bestimmte Ausgangsverbindung ist. Man kann also mit Hilfe dieser Sensoren in bestimmtem Umfang qualitative Analysen durchführen.

In den folgenden Abbildungen sind einige Reaktoren in Form von Widerständen oder Vorrichtungen zur Induzierung von Funken oder Lichtbogen skizziert.

Abb. 1: Dieser Gasumformer zur Abspaltung von Halogen aus halogenierten Kohlenwasserstoffen enthält eine Vorrichtung zur Induzierung von Funken oder Lichtbogen. Sie besteht aus zwei stromdurchflossenen Leitern (1), die aufgrund ihrer Form in der Lage sind, Funken oder Lichtbogen zu erzeugen (2). Befestigt sind sie in der Meßkammer (7) innerhalb der Gehäusewandung (9).

Abb. 2: Gasumformer für die Aufoxidation des Kohlenstoffgerüsts.

Nach der Abspaltung des Halogens ist dies der nächste Schritt. Die Aufoxidation wird mit Hilfe eines aufgeheizten Dünnschichtwiderstandes (3) durchgeführt, der aufgrund seiner hohen Temperaturen in der Lage ist, Kohlenstoffketten oxidativ aufzuspalten.

Abb. 3: Der in Abb. 2 skizzierte Dünnschichtwiderstand (3) wird auf ein poröses oder löcherhaltiges Trägermaterial (4,5) aufgebracht.

Abb. 4: In diesem Fall besteht der Widerstand aus mehreren aus geeigneten Metallen bestehenden Heizwendeln (6), die an zwei stromdurchflossenen Leitern (8) innerhalb des Gehäuses (9) befestigt sind.

Abb. 5: Um zu hohe Umwandlungstemperaturen und also hohe Heizspannungen zu vermeiden, sind die Wendeln (6) mit einem entsprechenden Katalysator (10) beschichtet.

Die Aufoxidation wird also in allen Fällen durch Temperaturerhöhung und/oder den Kontakt mit einer geeigneten Katalysatorschicht bewirkt.

55

60

65



Fig.: 1/0 1  
 Nummer: 36 24 509  
 Int. Cl.<sup>4</sup>: G 01 N 33/00  
 Anmeldetag: 19. Juli 1986  
 Offenlegungstag: 30. Juni 1988

3624509

P 36 24 509.7

Abb. 1

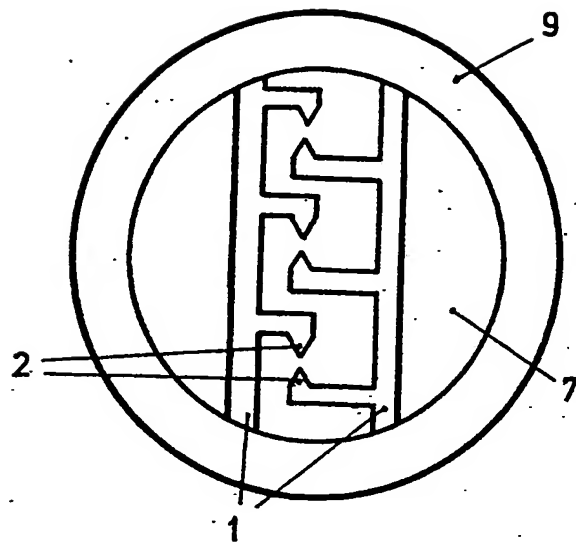
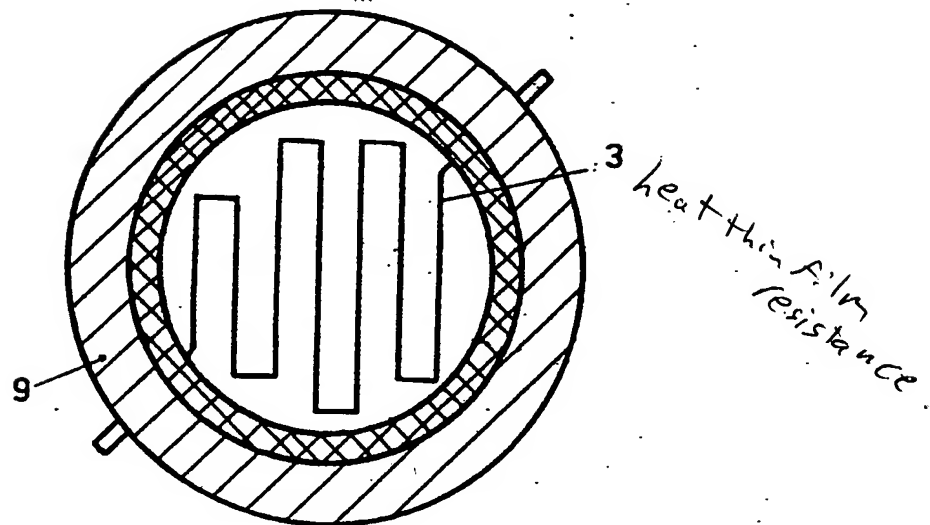


Abb. 2



ORIGINAL INSPECTED

808 828/1

00.07.87

NACHGERICHT

M

3624509

P 36. 24 509.7

